

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-001972

(43)Date of publication of application : 11.01.1994

(51)Int.Cl.

C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 04-107548

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD  
SHIROTA YASUHIKO

(22)Date of filing : 27.04.1992

(72)Inventor : ONISHI TOSHIHIRO  
NOGUCHI MASANOBU  
NAKANO TSUYOSHI  
KUWABARA MASATO

(30)Priority

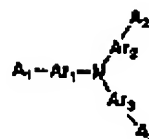
Priority number : 03133928    Priority date : 05.06.1991    Priority country : JP

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject element having improved thermal stability and excellent luminescent characteristics and suitable as a surface light source, etc., for back light by using a specific compound as a hole-transporting material constituting a luminescent layer or a hole-transporting layer.

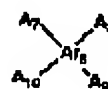
CONSTITUTION: The objective element is produced by preparing a luminescent layer containing a hole-transporting material consisting of an aromatic amine compound of formula I to formula III [Ar1 to Ar5 are  $\geq 6$ C aromatic hydrocarbon group or  $\geq 4$ C aromatic heterocyclic group containing hetero atoms; A1 to A10 are group of formula IV, formula V (R1 to R4 are H, 1-12C alkyl, etc.; (a) and (b) are 0-5; (c) and (d) are 0-4), etc.] or a luminescent layer containing a luminescent compound and a hole-transporting layer containing the above hole-transporting material and sandwiching the layers between a pair of electrodes at least one of which is (semi)transparent. The hole-transporting material is e.g. 4,4',4''-tris(diphenylamino) triphenylamine and the luminescent material is e.g. tris(8-quinolinol)aluminum.



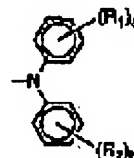
I



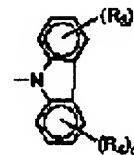
II



III



IV



V

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-1972

(43) 公開日 平成6年(1994)1月11日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数3(全14頁)

(21) 出願番号 特願平4-107548

(22) 出願日 平成4年(1992)4月27日

(31) 優先権主張番号 特願平3-133928

(32) 優先日 平3(1991)6月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(71) 出願人 593045097

城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3-5-7

(72) 発明者 大西 敏博

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 野口 公信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

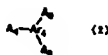
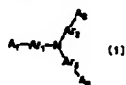
(74) 代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 少なくとも一方が透明である一対の電極間に発光材料層および一般式1~3のN, N, N-トリフェニルアミン誘導体を用いた正孔輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。



N, N, N-トリフェニルアミン誘導体の具体例には、4, 4', 4''-トリス(ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリス(ジー2-ピリジルアミノ)トリフェニルアミンがあ

る。

【効果】 本有機EL素子は、従来のものに比較して熱安定性が向上し、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の表示装置に好適に用いることができる。

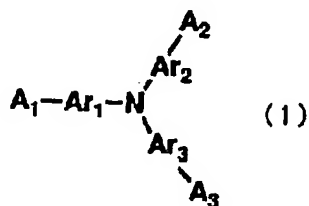
1

2

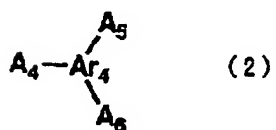
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に少なくとも発光材料および正孔輸送材料を含む発光層、または少なくとも発光材料を含む発光層および正孔輸送材料を含む正孔輸送層を有するエレクトロルミネッセンス素子であって、該正孔輸送材料として下記一般式(1)～(3)

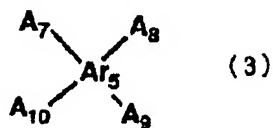
【化1】



10



20

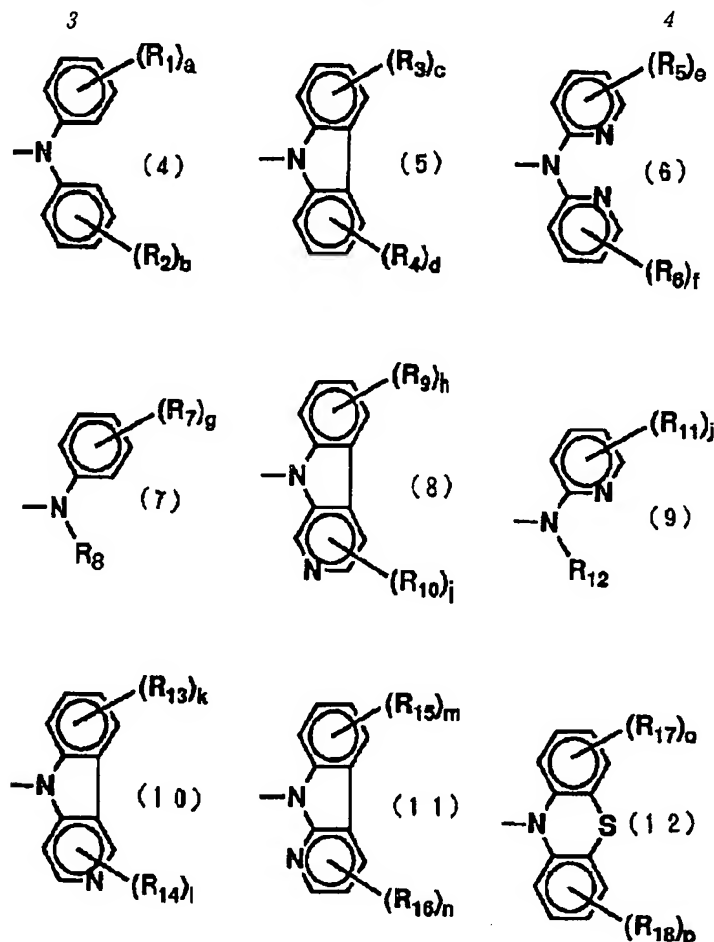


30

〔式中Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>、Ar<sub>5</sub>はそれぞれ独立に炭素数6以上の芳香族炭化水素基または炭素数4以上のヘテロ原子を含有する芳香族性複素環化合物基を表し、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>、A<sub>7</sub>、A<sub>8</sub>、A<sub>9</sub>、A<sub>10</sub>はそれぞれ独立に、下記一般式(4)～(12)から選ばれた基を示す。

【化2】

(3)



( $R_1 \sim R_7$ 、 $R_9 \sim R_{11}$  および  $R_{13} \sim R_{18}$  はそれぞれ独立に水素、炭素数1~12のアルキル基およびアルコキシ基、炭素数6~14のアリール基およびアリールオキシ基、ニトロ基ならびに芳香族性複素環化合物基から選ばれた基で、1つのベンゼン環もしくはピリジン環に複数の置換基があるときにはそれらは同一であっても異なってもよい。 $R_8$ 、 $R_{12}$  はそれぞれ独立に水素、炭素数1~12のアルキル基から選ばれた基、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$  はそれぞれ  $0 \leq a, b, g \leq 5$ 、 $0 \leq c, d, e, f, h, j, k, m, o, p \leq 4$ 、 $0 \leq i, l, n \leq 3$  の整数) で表される化合物から選ばれた少なくとも一種の芳香族アミン化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】正孔輸送層が高分子化合物に請求項1記載の芳香族アミン化合物を分散させたものよりなる請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】発光層が高分子化合物に請求項1記載の芳香族アミン化合物および発光材料を分散させたものよりなる請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子（以下有機EL素子）に関する。詳しくは特定の芳香族アミン化合物を電荷輸送材料に用いた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】無機エレクトロルミネッセンス素子は、従来、例えばバックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の表示装置等に用いられているが、発光させるのに高電圧の交流が必要であった。最近、Tangらは有機蛍光色素を発光層とし、それにトリフェニルジアミン誘導体よりなる正孔輸送層を積層した2層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を作製し、低電圧直流駆動、高効率、高輝度の有機EL素子を実現させた（特開昭59-194393号公報）。有機EL素子は無機EL素子に比べ、低電圧駆動、高輝度、加えて多数の色の発光が容易に得られるという特長があることから、素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されている（ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.）27巻、L269（1988年）、〔ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（J. Appl. Phys.）第65巻、3610頁（1989年）〕。

5

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これまで報告されてきた有機EL素子は高輝度ではあるが、発光素子の寿命が短いという問題がある。その理由としては素子の発熱により有機層の構造変化が生じ、劣化することがあると言われている。そのため熱的に安定な有機層を構成する電荷輸送材料が求められていた。

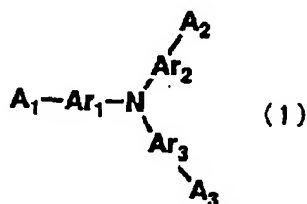
【0004】本発明者等は、有機EL素子の耐熱性向上を鋭意検討した結果、正孔輸送性化合物として、特定の芳香族アミン化合物、例えば芳香族環またはトリアリー  
10 ルアミン構造を骨格にもち、アミノ基により3ヶ所以上核置換された芳香族アミン化合物を用いることにより、均一な有機膜を形成し、有機EL素子の熱的安定性や発光の均一性が改良されることを見出し、本発明に至った。

【0005】

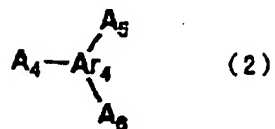
【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に少なくとも発光材料および正孔輸送材料を含む発光層、  
20 または少なくとも発光材料を含む発光層および正孔輸送材料を含む正孔輸送層を有するエレクトロルミネッセンス素子において、該正孔輸送材料として、下記一般式(1)～(3)

【0006】

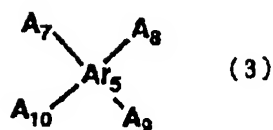
【化3】



30



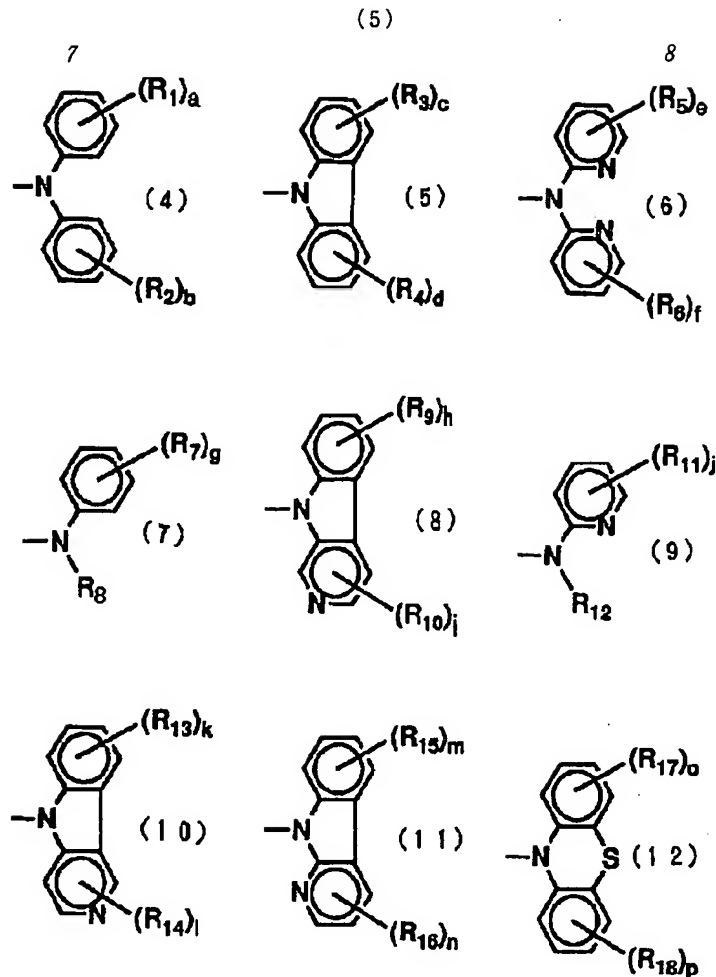
40



【0007】〔式中Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>、Ar<sub>5</sub>はそれぞれ独立に炭素数6以上の芳香族炭化水素基または炭素数4以上のヘテロ原子を含有する芳香族性複素環化合物基を表し、nは2以上の整数、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>、A<sub>7</sub>、A<sub>8</sub>、A<sub>9</sub>、A<sub>10</sub>はそれぞれ独立に、下記式(4)～(12)から選ばれた基を示す。

【0008】

【化4】



【0009】 $(R_1 \sim R_7, R_9 \sim R_{11}$  および  $R_{13} \sim R_{18}$  はそれぞれ独立に水素、炭素数1~12のアルキル基およびアルコキシ基、炭素数6~14のアリール基およびアリールオキシ基、ニトロ基ならびに芳香族性複素環化合物基から選ばれた基で、1つのベンゼン環もしくはピリジン環に複数の置換基があるときにはそれらは同一であっても異なってもよい。 $R_8, R_{12}$  はそれぞれ独立に水素、炭素数1~12のアルキル基から選ばれた基、 $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p$  はそれぞれ  $0 \leq a, b, g \leq 5, 0 \leq c, d, e, f, h, j, k, m, o, p \leq 4, 0 \leq i, l, n \leq 3$  の整数) で表される化合物から選ばれた少なくとも一種の芳香族アミン化合物を含有すること 30 を特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0010】以下、本発明の有機EL素子について詳細に説明する。本発明において、有機EL素子の発光材料としては特に限定されず、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ペリレン誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体等、あるいは特開 50

昭57-51781、同59-194393号公報等に記載されている公知のものが使用可能である。

【0011】さらに、特開平3-244630号公報に記載の共役鎖長の短いポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘプチルオキシ-p-フェニレンビニレン)などの共役系高分子蛍光体なども用いることができる。

【0012】これら発光材料は公知の方法、例えば真空蒸着法、あるいは溶媒に溶かした溶液のスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法等を化合物に応じて適宜採用することにより発光層を形成することができる。発光材料が高分子化合物でない場合、膜厚の微細な制御を行うという点では、真空蒸着法を用いることが好ましい。

【0013】本発明に用いられる正孔輸送材料は前記の一般式(1)、(2)および(3)で表される芳香族アミン化合物から選ばれる。一般式(1)で表される芳香族アミン化合物において $Ar_1, Ar_2, Ar_3$  はそれぞれ独立に炭素数6以上の芳香族炭化水素基または炭素数4以上のヘテロ原子を含有する芳香族性複素環化合物基から独立に選ばれる基である。 $Ar_1, Ar_2, Ar_3$  と異なる基であることも可能であるが、合成の容易さより、2つ以上の基が同一であることが好ましく、よ

9

り好ましくは全てが同一である。

【0014】 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ としては、炭素数6以上の芳香族炭化水素としてベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセンなどの骨格に2ヶ所置換したものが例示され、より具体的には1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 2-フェニレン、4, 4'-ビフェニレン、1, 4-ナフタレン-ジイル、2, 6-ナフタレン-ジイル、9, 10-アントラセン-ジイルが例示される。また、炭素数4以上のヘテロ原子を含有する芳香族性複素環化合物基としてチオフェン、ピリジン、キノリンなどの骨格に2ヶ所置換したものが例示され、より具体的には2, 5-チエニレン、2, 3-ピリジン-ジイル、2, 4-ピリジン-ジイル、2, 5-ピリジン-ジイル、2, 3-キノリン-ジイル、2, 6-キノリン-ジイルなどが例示される。以上の基の中で合成の容易さ、高融点化合物を与えるとの観点から、1, 4-フェニレン、4, 4'-ビフェニレン、2, 6-ナフタレン-ジイル、9, 10-アントラセン-ジイル、2, 5-チエニレン、2, 5-ピリジン-ジイル、2, 6-キノリン-ジイルが好ましく、さらに好ましくは、1, 4-フェニレン、4, 4'-ビフェニレン、2, 6-ナフタレン-ジイル、9, 10-アントラセン-ジイル、2, 5-ピリジン-ジイルである。

【0015】更に一般式(2)、(3)で示される芳香族アミン化合物における $Ar_4$ 、 $Ar_5$ としては炭素数6以上の芳香族炭化水素基または炭素数5以上のヘテロ原子を含有する芳香族性複素環化合物基である。炭素数6以上の芳香族炭化水素基としては、1, 2, 4-ベンゼントリイル、1, 3, 5-ベンゼントリイル、1, 2, 4-ナフタレントリイル、1, 3, 5-ナフタレントリイル、2, 3, 6-ナフタレントリイル、3, 5, 4'-ビフェニル-トリイル、1, 2, 4, 5-ベンゼン-テトライル、2, 3, 6, 7-ナフタレン-テトライル、3, 4, 3', 4'-ビフェニル-テトライルが挙げられ、炭素数5以上の芳香族性複素環化合物基としては、2, 4, 6-ピリジントリイル、2, 4, 6-ピリミジントリイルが例示される。これらのうちでより好ましくは、1, 3, 5-ベンゼントリイル、1, 3, 5-ナフタレントリイル、2, 3, 6-ナフタレントリイル、3, 5, 4'-ビフェニル-トリイル、2, 4, 6-ピリジントリイル、2, 3, 6, 7-ナフタレン-テトライルである。

【0016】ここで一般式(1)、(2)、(3)で示される芳香族アミン化合物において $A_1 \sim A_{10}$ は上記したように一般式(4)～(12)で表されるジフェニルアミノ基、N-カルバゾリル基、ジ-2-ピリジルアミ

10

ノ基、N-アルキル-N-フェニルアミノ基、N-ピリミド[3, 4-b]インドリル基、N-アルキル-N-2-ピリジルアミノ基、N-ピリミド[4, 5-b]インドリル基、N-ピリミド[2, 3-b]インドリル基、N-フェノチアジニル基、およびそれらの基のベンゼン環、ピリジン環に炭素数1～12のアルキルおよびアルコキシ基、炭素数6～14のアリールおよびアリールオキシ基、ニトロ基ならびに芳香族性複素環化合物基から選ばれた基が1ヶ以上核置換された誘導体である。また、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～12のアルキル基である。これらのなかで成膜性が良好なジフェニルアミノ基、N-カルバゾリル基およびそれらの誘導体が好ましい。

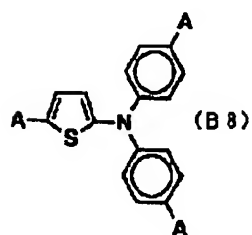
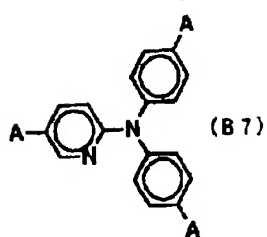
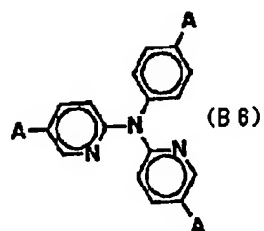
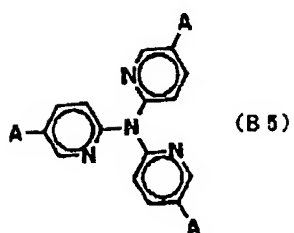
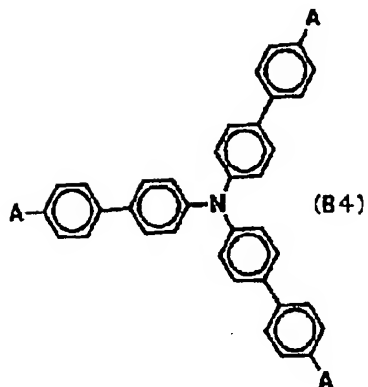
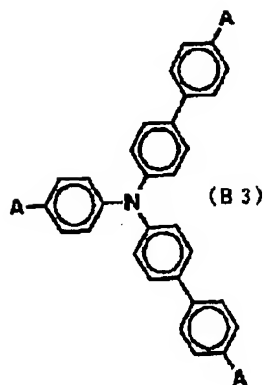
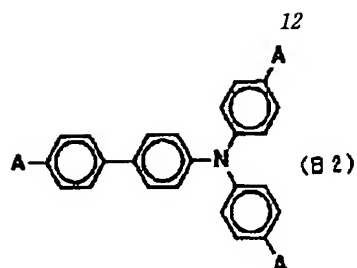
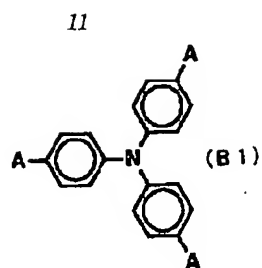
【0017】ここで、炭素数1～12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基などであり、メチル基、エチル基が好ましい。または炭素数1～12のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基などであり、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。アリール基としてはフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-ペンチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、1-ナフタレン基、2-ナフタレン基、アリールオキシ基としては4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-プロポキシフェニル基、4-ブトキシフェニル基、4-ペンチルオキシフェニル基、4-ヘキシルオキシフェニル基、フェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-エチルフェノキシ基、4-プロピルフェノキシ基、4-ブチルフェノキシ基、4-ペンチルフェノキシ基、4-ヘキシルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-エトキシフェノキシ基、4-プロポキシフェノキシ基、4-ブトキシフェノキシ基、4-ペンチルオキシフェノキシ基、4-ヘキシルオキシフェノキシ基が例示される。複素環化合物基としては2-チエニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基が例示される。また、一般式(7)および一般式(9)のN-アルキル-N-フェニルアミノ基、N-アルキル-N-2-ピリジルアミノ基において用いられるアルキル基は炭素数1～12のアルキル基であり、メチル基、エチル基が好ましい。具体的な化合物として以下に記載のアミン化合物が挙げられる。以下の式B1～B15で表される化合物で、

【0018】

【化5】

(7)

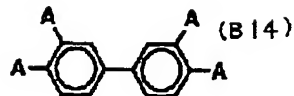
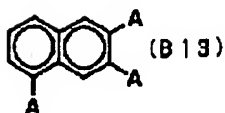
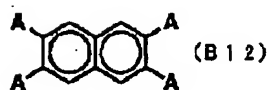
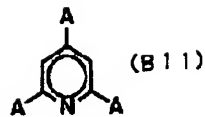
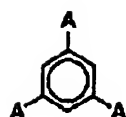
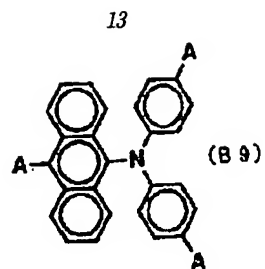
特開平6-1972



[0019]

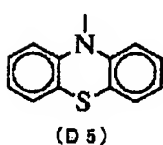
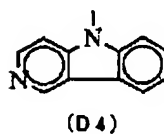
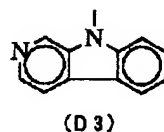
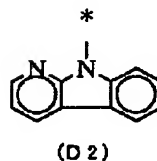
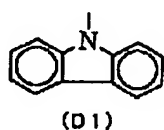
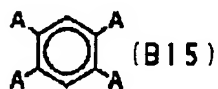
[化6]





【0020】  
【化7】

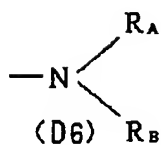
\*でAが、  
【0021】  
【化8】



または  
【0022】  
【化9】

で表されるものが挙げられる。なお、AがD6で表されるものは、 $R_A$  および  $R_B$  が下記第1表で示される組み合わせのものが具体的に例示される。

【0023】  
【表1】



第 1 表

$-R_A$	$-R_B$
フェニル	フェニル
2-メチルフェニル	2-メチルフェニル
3-メチルフェニル	3-メチルフェニル
4-メチルフェニル	4-メチルフェニル
2-エチルフェニル	2-エチルフェニル
3-エチルフェニル	3-エチルフェニル
4-エチルフェニル	4-エチルフェニル
4-tert-ブチルフェニル	4-tert-ブチルフェニル
4-メトキシフェニル	4-メトキシフェニル
4-エトキシフェニル	4-エトキシフェニル
2-ニトロフェニル	2-ニトロフェニル

15

16

4-(フェニル)フェニル	4-(フェニル)フェニル
4-(2-チエニル)フェニル	4-(2-チエニル)フェニル
4-(4'-メチルフェニル)フェニル	4-(4'-メチルフェニル)フェニル
2-チエニル	2-チエニル
フェニル	メチル
フェニル	エチル
フェニル	2-メチルフェニル
フェニル	3-メチルフェニル
フェニル	4-メチルフェニル
フェニル	2-エチルフェニル
フェニル	3-エチルフェニル
フェニル	4-エチルフェニル
フェニル	4-tert-ブチルフェニル

【0024】

\* \* 【表2】

(続き)

フェニル	4-メトキシフェニル
フェニル	4-エトキシフェニル
フェニル	2-ニトロフェニル
フェニル	2-ピリジル
フェニル	4-(フェニル)フェニル
フェニル	4-(2-チエニル)フェニル
フェニル	4-(4'-メチルフェニル)フェニル
フェニル	2-チエニル
メチル	2-メチルフェニル
メチル	3-メチルフェニル
メチル	4-メチルフェニル
メチル	2-エチルフェニル
メチル	3-エチルフェニル
メチル	4-エチルフェニル
メチル	4-tert-ブチルフェニル
メチル	4-メトキシフェニル
メチル	4-エトキシフェニル
メチル	2-ニトロフェニル
メチル	2-ピリジル
メチル	4-(フェニル)フェニル
メチル	4-(2-チエニル)フェニル
メチル	4-(4'-メチルフェニル)フェニル
メチル	2-チエニル
エチル	2-メチルフェニル
エチル	3-メチルフェニル

【0025】

【表3】

(続き)

エチル	4-メチルフェニル
エチル	2-エチルフェニル
エチル	3-エチルフェニル
エチル	4-エチルフェニル
エチル	4-tert-ブチルフェニル
エチル	4-メトキシフェニル

17

エチル  
エチル  
エチル  
エチル  
エチル  
エチル  
エチル  
2-ピリジル  
2-ピリジル  
2-ピリジル  
2-ピリジル  
2-ピリジル  
2-ピリジル  
2-ピリジル  
2-ピリジル  
2-ピリジル  
2-ピリジル  
2-ピリジル  
2-ピリジル  
2-ピリジル

【0026】

(続き)

2-ピリジル  
2-ピリジル  
2-ピリジル  
2-ピリジル

18

4-エトキシフェニル  
2-ニトロフェニル  
2-ピリジル  
4-(フェニル)フェニル  
4-(2-チエニル)フェニル  
4-(4'-メチルフェニル)フェニル  
2-チエニル  
2-ピリジル  
2-メチルフェニル  
3-メチルフェニル  
4-メチルフェニル  
2-エチルフェニル  
3-エチルフェニル  
4-エチルフェニル  
4-tert-ブチルフェニル  
4-メトキシフェニル  
4-エトキシフェニル  
2-ニトロフェニル  
2-ピリジル

\*20\*【表4】

4-(フェニル)フェニル  
4-(2-チエニル)フェニル  
4-(4'-メチルフェニル)フェニル  
2-チエニル

【0027】前記一般式(1)、(2)、(3)で示される芳香族アミン化合物の合成法は特に限定されない。これら合成法として例えば、一般式(1)で示される化合物のうち、N, N, N-トリフェニルアミン誘導体を得るためには、トリフェニルアミンにKI、KIO<sub>3</sub>、酢酸を加えてフェニル基へのヨウ素置換物を得た後、これに、相当する2級アミン化合物、カルバゾール誘導体を反応させて合成する方法、また一般式(2)で示される化合物のうち、1, 3, 5-トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼン誘導体を得るためには、1, 3, 5-トリヨードベンゼンに、相当する2級アミン化合物、またはカルバゾール誘導体を反応させて合成する方法、一般式(3)で示される化合物のうち、3, 4, 3', 4'-テトラ(フェニルアミノ)ビフェニル誘導体を得るには、3, 4, 3', 4'-テトラヨードビフェニルに、相当する2級アミン化合物、またはカルバゾール誘導体を反応させて合成する方法が例示される。他のものについてもこの反応を利用して合成することができる。

【0028】また、これらの化合物を有機EL素子の正孔輸送層として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、昇華精製等の純化をすることが望ましい。

【0029】上記芳香族アミン化合物を含む正孔輸送層

は、真空蒸着法、あるいは芳香族アミン化合物を溶媒に溶かした溶液のスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法等による公知の方法で形成することができる。なお、塗布法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、30~300℃、好ましくは60~200℃の温度で熱処理することが望ましい。膜厚の微妙な制御を行うという点では、真空蒸着法もしくはLB法を用いることが好ましい。

【0030】更に本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で該正孔輸送性芳香族アミン化合物に既知の正孔輸送性材料を混合することも可能である。既知の正孔輸送性材料としては特に限定されないが、例えばトリフェニルジアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体などを用いることもできる。

【0031】また本発明においては、これら正孔輸送性の芳香族アミン化合物を既知の高分子を媒体としてこれに分散した層として用いることも含まれる。高分子化合物としては、特に限定されないが、正孔輸送性を極度に阻害しないものが好ましく、例えば、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニル

19

ン)及びその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)及びその誘導体、ポリカーボネート、ポリシロキサン、ならびにポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン及びポリ塩化ビニル等のビニル系重合体、ポリエーテルスルホンなどが例示される。なお、ここでポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)及びその誘導体は正孔輸送性化合物としての作用も有する。

【0032】高分子媒体との混合層の形成は高分子および該芳香族アミン化合物を溶液状態または熔融状態で混合し、芳香族アミン化合物を分散させた後、上記の塗布法を用いて行うことができる。この場合、高分子に分散させる芳香族アミン化合物の量に特に制限はないが、高分子100重量部に対して通常1~100重量部、好ましくは20~70重量部である。

【0033】ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)及びその誘導体等の前駆体高分子を使用した場合は溶液状態で該芳香族アミン化合物と混合後、不活性雰囲気下、30~300℃、好ましくは60~200℃の温度で熱処理を行い、高分子に変換させる。

【0034】本発明においては、前記正孔輸送性の芳香族アミン化合物と発光材料とを既知の高分子を媒体とし、これに分散した層として用いることも可能である。発光材料と正孔輸送性材料の混合比は特に限定されないが、好ましくは0.1:100~1:1(重量)の範囲であり、高分子とこれら材料の和の比も特に限定されないが、好ましくは100:0.01~1:3(重量)の範囲である。

【0035】この場合、使用の高分子化合物は前述のもので可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。具体的にはポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)及びその誘導体、ポリカーボネート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンなどが例示される。混合層の形成は上記と同様な手法が採用できる。また、これらの層を一層のみで使用するができるが、必要に応じて公知の電子輸送材料の層を設けてもよい。

【0036】更に本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で該正孔輸送性芳香族アミン化合物に既知の電子輸送性材料を混合して用いることも可能である。既知の電子輸送性化合物としては特に限定はされないが、例えば、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、オキサジアゾール誘導体等公知のものを用いることができる。

20

【0037】本発明の有機EL素子の代表的な構造について以下に述べる。素子の構造としては、これまで述べた陽極/正孔輸送層/発光層/陰極(／は層を積層したことを示す)、あるいは陽極/正孔輸送・発光層(正孔輸送性材料と発光材料との混合物の層)/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造をとることもできる。また、陽極と正孔輸送層との間に導電性高分子層(バッファ層)を有する組み合わせの構造をとることもできる。すなわち、陽極/導電性高分子層/正孔輸送層/発光層/陰極、あるいは陽極/導電性高分子層/正孔輸送・発光層/陰極、あるいは陽極/導電性高分子層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造をとることもできる。これらの中で好ましい構造は陽極/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、陽極/導電性高分子層/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/導電性高分子層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造である。

【0038】以下、有機EL素子の作製について陽極/正孔輸送層/発光層/陰極の構造のものを例にとって作製法を以下に述べる。一対の電極で透明、または半透明な電極としてはガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に透明または半透明電極を形成する。これを陽極とする。電極の材料としては導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキシド(ITO)、酸化スズ(NESA)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられる。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用いられる。

【0039】次いで前記の正孔輸送層を設けるが、膜厚としては0.5nm~10μm、好ましくは1nm~1μmである。電流密度を上げて発光輝度を上げるためには2~200nmの範囲が好ましい。

【0040】次に正孔輸送層の上に発光層を設けるが、発光層の膜厚は、少なくともピンホールが発生しないような厚みが必要であるが、あまり厚いと素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、発光層の膜厚は0.5nm~10μm、好ましくは1nm~1μm、さらに好ましくは5~200nmである。

【0041】なお、正孔輸送性材料と発光材料との混合層の場合もこの範囲が好ましい。次いで、発光層の上に電極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Al、In、Mg、Mg-Ag合金、Mg-In合金、グラファイト薄膜等が用いられる。陰極の作製方法としては公知の真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。上記のようにして本発明の有機EL素子を作製することができるが、別の構造のものについても同様な方法で作製が可能である。

50

## 【0042】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0043】実施例1

スパッタリングにより20nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送層として4,4',4"-トリス(ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下TDATA)を $3 \times 10^{-6}$ Torrの真空下で蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層としてトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下Alq<sub>3</sub>)を80nm、更にその上に陰極としてインジウムを600Å蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧25Vを印加したところ、電流密度208mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度210cd/m<sup>2</sup>の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながらEL発光の変化を観察した。正孔輸送性材料としてTDATAを用いた素子は100℃を超えた状態においても輝度の低下は緩やかなものに抑えられ、発光し続けた。

## 【0044】実施例2

スパッタリングにより40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送層としてTDATAを $3 \times 10^{-6}$ Torrの真空下で蒸着により40nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層としてAlq<sub>3</sub>を40nm、更にその上に陰極としてマグネシウム-銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $4 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧11Vを印加したところ、電流密度295mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度820cd/m<sup>2</sup>の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を真空中で加熱しながらELを観察したところ130℃においても12cd/m<sup>2</sup>の発光が観察された。

## 【0045】実施例3

スパッタリングにより20nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板上に正孔輸送層として、TDATAとポリアニリンを同重量含む、0.5重量%のN,N-ジメチルホルムアミド溶液をスピニング法により、キャストし、減圧乾燥することにより、50nmの厚みで成膜した。次いで、その上に、発光層としてAlq<sub>3</sub>を80nm、更にその上に陰極としてインジウムを600nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着は、真空を破ることなく連続して行った。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧25Vを印加したところ電流密度90mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度98cd/m<sup>2</sup>の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながら、EL発光の変化を観察した。電荷輸送性材料としてTDATAを用いた素子は

100℃を超えた状態においても、輝度の低下は緩やかなものに抑えられ、発光し続けた。

## 【0046】実施例4

TDATA:Alq<sub>3</sub>:ポリカーボネート=1.75:1.25:7の割合で混合し、0.5重量%クロロホルム溶液とした。スパッタリングによって20nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板上に、この溶液をスピニング法でキャストし、減圧乾燥することにより、170nmの厚みで成膜した。その上に陰極として、インジウムを600nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着は真空を破ることなく減圧下、連続して行った。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧52Vを印加したところ電流密度31mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度2cd/m<sup>2</sup>の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながらEL発光の変化を観察した。正孔輸送性材料としてTDATAを用いた素子は100℃を超えた状態においても輝度の低下はゆるやかなものに抑えられ、発光し続けた。

## 【0047】実施例5

スパッタリングにより20nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送層としてTDATAを蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層としてAlq<sub>3</sub>と4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ピラン(以下DCMと略記する)を共蒸着で40nm、更にその上に陰極としてマグネシウム-銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧13Vを印加したところ、電流密度120mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度32cd/m<sup>2</sup>の赤色のEL発光が観察された。ELスペクトルはDCMの蛍光スペクトルに一致した。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながらEL発光の変化を観察した。正孔輸送性材料としてTDATAを用いた素子は100℃を越えた状態においても輝度の低下は緩やかなものに抑えられ、発光し続けた。

## 【0048】実施例6

スパッタリングにより40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送層として4,4',4"-トリス(N-カルbazolil)トリフェニルアミンを蒸着により40nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層としてAlq<sub>3</sub>を40nm、更にその上に陰極としてマグネシウム-銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $4 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧15Vを印加したところ、電流密度125mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度136cd/m<sup>2</sup>

23

の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながらEL発光の変化を観察した。正孔輸送性材料として4, 4', 4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミンを用いた素子は130℃においても発光し続けた。

#### 【0049】実施例7

スパッタリングにより40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送層としてTDATAを $3 \times 10^{-6}$  Torrの真空中で蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層として1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン(以下TPBと略する。)を20nmの厚みで蒸着し、その上に電子輸送層としてAlq<sub>3</sub>を40nm蒸着し、更にその上に陰極としてマグネシウム-銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$  Torr以下であった。この素子に電圧12.5Vを印加したところ、電流密度176mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度610cd/m<sup>2</sup>の青色のEL発光が観察された。ELスペクトルはTPBの蛍光スペクトルに一致した。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながらEL発光の変化を観察した。正孔輸送性材料としてTDATAを用いた素子は100℃を超えた状態においても輝度の低下は緩やかなものに抑えられ、発光し続けた。

#### 【0050】実施例8

スパッタリングにより40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送層として4, 4', 4"-トリス(ジ-2-ピリジルアミノ)トリフェニルアミンを真

24

空下で蒸着により40nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層としてAlq<sub>3</sub>を40nm、更にその上に陰極としてマグネシウム-銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $4 \times 10^{-6}$  Torr以下であった。この素子に電圧18Vを印加したところ、電流密度19.4mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度152cd/m<sup>2</sup>の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を真空中で加熱しながら電圧を印加したところ130℃でも44cd/m<sup>2</sup>のEL発光が観察された。

#### 【0051】比較例

スパッタリングによって、20nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、電荷輸送層として、4, 4'-ビス(N-(3-メチルフェニル)N-フェニルアミノ)ビフェニルを $3 \times 10^{-6}$  Torrの真空中で、蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層としてAlq<sub>3</sub>を100nm、更にその上に陰極としてインジウムを600nm蒸着して有機EL素子を作製した。これらの各層の蒸着は真空を破ることなく減圧下、連続して行った。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$  Torr以下であった。この素子を真空中で加熱しながら電圧を印加したところ80℃でEL発光が極めて弱くなり、100℃では全く発光しなかった。

#### 【0052】

【発明の効果】本発明の正孔輸送材料を用いた有機EL素子は、従来のものに比較して熱的安定性が向上し、優れた発光特性を示し、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の表示装置に好適に用いることができる。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成5年1月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】無機エレクトロルミネッセンス素子は、従来、例えばバックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の表示装置等に用いられているが、発光させるのに高電圧の交流が必要であった。最近、Tangらは有機蛍光色素を発光層とし、それにトリフェニルジアミンセンスよりなる正孔輸送層を積層した2層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を作製し、低電圧直流駆動、高効率、高輝度の有機EL素子を実現させた(特開昭59-194393号公報)。有機EL素子は無機EL素子に比べ、低電圧駆

動、高輝度、加えて多数の色の発光が容易に得られるという特長があることから、素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されている(ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(Jpn. J. Appl. Phys.) 27巻、L269(1988年))、[ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(J. Appl. Phys.) 第65巻、3610頁(1989年)]。城田らは、星状の分子形状を有する芳香族アミン化合物を報告している(ケミストリー・レターズ(chemistry letters) 1145頁(1989年)、日本化学会第61春季年会3D337、3D338(1991年))。これらの芳香族アミン化合物は高いガラス転移温度を有しており、p型の半導体として作動することが報告されている。これらの芳香族アミン化合物は有機ELなどの電荷輸送材料への応用が期待されると述べている。(アドバンスドマテリアルズ(Advanced

Materials) 3巻11号549頁(1991)、ケミストリーレータース (Chemistry Letters) 1731 (1991) NO. 10°)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】前記一般式(1)、(2)、(3)で示される芳香族アミン化合物の合成法は特に限字されない。これら合成法として例えば、一般式(1)で示される化合物のうち、N, N, N-トリフェニルアミン誘導体を得るためには、ケミストリーレータース1145頁(1989)に記載の方法を用いることができる。すなわち、トリフェニルアミンにKI、KIA<sub>3</sub>、酢酸を加えてフェニル基へのヨウ素置換物を得た後、これに、相当する2級アミン化合物、カルバゾール誘導体を反応させて合成する方法、また一般式(2)で示される化合物のうち、1, 3, 5-トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼン誘導体を得るためには、1, 3, 5-トリヨードベンゼンに、相当する2級アミン化合物、またはカルバゾール誘導体を反応させて合成する方法、一般式(3)で示される化合物のうち、3, 4, 3', 4'-テトラ(フェニルアミノ)ビフェニル誘導体を得るには、3, 4, 3', 4'-テトラヨードビフェニルに、相当する2級アミン化合物、またはカルバゾール誘導体を反応させて

合成する方法が例示される。他のものについてもこの反応を利用して合成することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】実施例1

スパッタリングにより20nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送層として、ケミストリーレータース1145頁(1989)に記載の方法で合成した、4, 4', 4"-トリス(ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下TDATA)を $3 \times 10^{-6}$  Torrの真空下で蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層としてトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下Alq<sub>3</sub>)を80nm、更にその上に陰極としてインジウムを600Å蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$  Torr以下であった。この素子に電圧25Vを印加したところ、電流密度208mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度210cd/m<sup>2</sup>の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながらEL発光の変化を観察した。正孔輸送性材料としてTDATAを用いた素子は100℃を超えた状態においても輝度の低下は緩やかなものに抑えられ、発光し続けた。

フロントページの続き

(72)発明者 中野 強

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 桑原 真人

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内